

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186664

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 C08G 73/10
 C08L 79/08
 G03F 7/004
 G03F 7/038
 H01L 21/312

(21)Application number : 08-354657

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

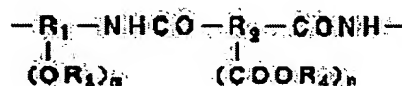
(22)Date of filing : 20.12.1996

(72)Inventor : TAKAHASHI HIDEAKI
 AI HIDEO

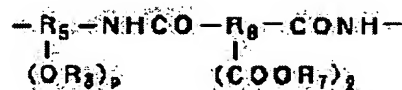
(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE HEAT-RESISTANT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the positive photosensitive heat-resistant material superior in developability and enhanced in storage stability in a molten state and the mechanical characteristics of a hardened film.



SOLUTION: The positive photosensitive heat-resistant material to be used is a heat-resistant material precursor of a polyimide or polybenzoxazole having fundamental structural units each having a group acidifiable by irradiation with activated rays and a phenolic hydroxyl group represented by formulae I and II in which R1 is a (2m+1)-valent aromatic hydrocarbon group; R2 is a (2+n)-valent organic group having at least 2C; R3 is an H atom and/or an organic group releasable in an acid condition; R4 is a group to be allowed to release an acid by irradiation with activated rays; (m) is an integer of 1-5; (n) is 1 or 2; R5 is same as R1; R6 is a tetravalent organic group having at least 2C; R7 is same as R4; and (p) is an integer of 1-5.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-186664

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08 A
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
7/038	5 0 4	7/038 5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

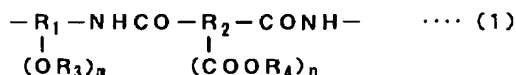
(21) 出願番号	特願平8-354657	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月20日	(72) 発明者	▲たか▼橋 秀明 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	愛 英夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性耐熱材料

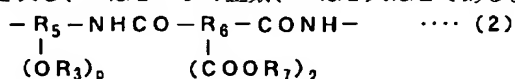
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 現像性に優れ、かつ溶液状態での保存安定性と硬化膜機械特性に優れたポジ型感光性耐熱材料を提供する。

【解決手段】 活性光線の照射によって酸性を呈する基とフェノール性水酸基とを共に有する次の一般式(1)または(2)で示される構造の基本単位を有する、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール等の耐熱性材料前駆体を用いる。



(式中、 R_1 は(2+m)価の芳香族炭化水素基、 R_2 は少なくとも2個の炭素原子を有する(2+n)価の有機基、 R_3 は水素原子および/又は酸性条件下で脱離可能な有機基、 R_4 は活性光線の照射により酸を発生する基を表し、mは1~5の整数、nは1又は2である。)



(式中、 R_3 は前記と同じ、 R_5 は(2+p)価の芳香族炭化水素基、 R_6 は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基、 R_7 は前記 R_4 等で示される基、pは0~5の整数を表す。)

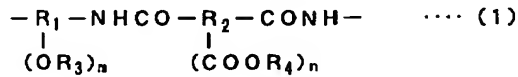
(2)

特開平10-186664

【特許請求の範囲】

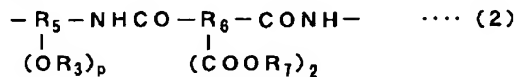
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



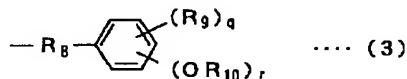
(式中、 R_1 は $(2+m)$ 価の芳香族炭化水素基、 R_2 は少なくとも2個の炭素原子を有する $(2+n)$ 価の有機基、 R_3 は水素原子および/又は酸性条件下で脱離可能な有機基、 R_4 は活性光線の照射により酸を発生する基を表し、 m は1~5の整数、 n は1又は2である。) または、一般式(2)

【化2】



(式中、 R_3 は前記と同じ、 R_5 は $(2+p)$ 価の芳香族炭化水素基、 R_6 は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基、 R_7 は前記 R_4 および下記一般式(3)

【化3】



(式中、 R_8 は炭素数1~4のアルキレン基、 R_9 は炭素数1~3のアルキル基、 R_{10} は水素原子および/又は酸性条件下で脱離可能な有機基、 q は0~3の整数、 r は1~3の整数を意味する) で示される基、 p は0~5の整数を表す。) で示される構造の基本単位を有するポリマーを含有して成るポジ型感光性耐熱材料。

【請求項2】 R_4 (活性光線の照射により酸を発生する基) が、オルトニトロベンジルエステル誘導体残基である請求項1記載のポジ型感光性耐熱材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術的分野】 本発明は現像性に優れ、かつ溶液状態での保存安定性と硬化膜機械特性に優れたポジ型感光性耐熱材料に関するものである。

【従来の技術】 従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には、優れた耐熱性と電気特性、機械特性などを併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。しかし近年半導体素子の高集積化、大型化が進む中、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化の要求がありLOC(リード・オン・チップ)や半田リフローによる表面実装等の方式が取られてきており、これまでに機械特性、耐熱性等に優れたポリイミド樹脂が必要とされるようになってきた。

【0002】 一方、ポリイミド樹脂自身に感光性能を付与した感光性ポリイミド樹脂が用いられてきているが、これを用いるとパターン作成工程が簡略化でき、煩雑な

製造工程の短縮が行えるという特徴を有するが、現像の際にN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を必要とするため、最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂の提案がなされている。例えば、ポリアミド酸にアミノ基、アミド基、ウレタン基等を有する化合物を混合し、光開始剤の存在下露光後加熱する方法(特開平6-289626号公報)、ポリアミド酸とフェノール性水酸基を有するアミン化合物との塩にキノンジアジドを混合する方法(特開平6-161102号公報)、ポリアミド酸にニフェジピン等の塩基発生剤を混合する方法(特開平5-5995号公報)などポリアミド酸をベースとしたものがあるが、これらのものは良好な現像性を示すものの露光部と未露光部の溶解度差が取り難く、現像時の未露光部の膜減りが大きい。また系中に遊離のカルボン酸やカルボン酸塩が存在するため、保存安定性に乏しく取り扱い上問題がある。

【0003】 またポリベンゾオキサゾール前駆体にジアゾキノン化合物を混合したもの(特公平1-46862号公報)や、ポリアミド酸にエステル結合を介してフェノール部位を導入したもの(高分子学会年会予稿集、p3715、1991年)などカルボン酸の代わりにフェノール性水酸基を導入したものがあるが、これらのものは現像性が不十分であり未露光部の膜減りや樹脂の基材からの剥離等が起る。また、こうした現像性、接着の改良を目的に、シロキサン部位をポリマー骨格中に有するポリアミド酸を混合したもの(特開平4-31861号公報、特開平4-46345号公報等)が提案されているが、上述のごとくポリアミド酸を用いるため保存安定性が悪化する。またこれらのものは、酸発生剤として芳香環を多数含むジアゾキノン化合物を用いるため、熱硬化後の機械物性を著しく低下させると言う問題がある。

【0004】 一方これに対し、保存安定性等において優れるポリアミド酸エステルを用いたものが提案されている。例えば、ポリイミド前駆体にエステル結合を介してオルトニトロベンジル基を導入する方法(特公平1-59571号公報)が提案されているが、これはオルトニトロベンジル基が主にDeep UV域(<300nm)に対し感度を持つため、当業界で専ら使用されている超高圧水銀灯i線(365nm)に対しては、感度が不十分であり実用露光量領域では十分なパターンが得られないと言う問題があった。また、ポリイミド前駆体のカルボキシル基に特定の保護基を導入した樹脂成分と、活性光線の照射によって酸性を呈する化合物とを配合した化学増幅型の感光性組成物(特開平4-120171号公報)が提案されているが、このものにおいては保護基としてテトラヒドロピラニル基や1-エトキシエチル基、メトキシメチル基、トリメチルシリル基等を保護基とした場合感度は良好であるが、これらの保護基は脱離しやすいために溶液保存性に問題があり、実用的には未だ不十分なものである。また保護基としてメチル基やエ

(4)

特開平10-186664

【0012】上記一般式(1)中、 R_2 は少なくとも2個の炭素原子を有する(2+n)価の有機基で、nは1又は2である。耐熱性の面から、 R_2 は芳香族環又は芳香族複素環が好ましい。具体的には、前記 R_1 の例として挙げた上記官能基などを挙げることができるが、このうちフェニル基、ビフェニル基の場合、得られるポリマーの熱膨張率が下がるので好ましく、またジフェニルエーテル、シリコン含有の芳香族基等、電子供与性置換基を持つ芳香族基ではi線吸収が低くi線露光を目的とする場合には好ましく、更にフッ素を含有する芳香族基の場合i線吸収と共に、得られるポリマーの誘電率が低下するので、低誘電率の材料を得る場合には好ましいが、これらに限定されない。

【0013】式中 R_3 は、水素原子および/又はフェノール性水酸基の保護基であり、特に酸性条件下、加熱等の熱処理により容易に脱保護される基が好ましい。このようなものとしては、例えばテトラヒドロピラニル基、トープトキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、メトキシメチル基、およびトリメチルシリル基、トープチルジメチルシリル基等のトリアルキルシリル基などが挙げられ、このうち特にトープチルジメチルシリル基が好ましい。

【0014】また、式中 R_4 は活性光線の照射によって酸を発生する基であり、例えば2-ニトロベンジル基、 α -メチル-2-ニトロベンジル基、2、4-ジニトロベンジル基、4、5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル基等のオルト位にニトロ基を有するベンジル誘導体残基などが挙げられる。

【0015】一般式(1)中、mは1~5の整数を表すが、前記の如く耐熱性、吸湿性の面から1または2が特に好ましい。

【0016】一般式(2)で示される構造単位中、 R_5 は(2+p)価の芳香族炭化水素基であり、pは0~5の整数である。硬化後膜の吸湿性、耐熱性の面からpが0、1、または2が好ましく、 R_5 としては前記一般式(4)、一般式(5)で示される基、およびジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ベンゾフェノン、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、フェニル、ビリジン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、ペリレンなどの骨格を有する2価の芳香族基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0017】一般式(2)で示される構造単位において、 R_6 は少なくとも2個の炭素原子を有する4価の有機基である。耐熱性の面から、 R_6 は芳香族環又は芳香族複素環が好ましい。具体的には、前記 R_1 の例として挙げた一般式(4)などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】一般式(2)において R_7 は、前記 R_4 お

よび一般式(3)で示されるフェノール性水酸基および/又はその保護された基を含有する基であり、式中 R_8 は、炭素数1~4のアルキレン基、 R_9 は炭素数1~3のアルキル基、 R_{10} は水素原子および/又は酸性条件下で脱離可能な有機基、qは0~3の整数、rは1~3の整数である。このようなものの例としては、3-ヒドロキシベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基およびこれらのテトラヒドロピラニル基、トープトキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、トープチルジメチルシリル基等による保護体などが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

【0019】本発明に用いられるポジ型感光性耐熱材料のポリマーは、前記一般式(1)または(2)で示される構造を基本単位として含むものであり、必要に応じてこれらの構造に他の構造を本発明の特徴を損なわない範囲で共重合することもできる。例えば、基板との接着を向上させる目的で、耐熱性を低下させない範囲で R_1 または R_5 のジアミン成分と共に、シロキサン構造を有する脂肪族ジアミンを共重合することも可能である。具体的にはビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどが挙げられる。本発明に用いられるポジ型感光性耐熱材料のポリマーの重量平均分子量(Mw)は、5000~100000、好ましくは10000~50000である。

【0020】本発明に用いられるポジ型感光性耐熱材料のポリマーは、トリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物とアルコールとを反応させてトリカルボン酸モノエステル、またはテトラカルボン酸ジエステルを合成し、これとジアミンとを縮合させることにより合成できる。この縮合反応は、ジカルボン酸とジアミンとの縮合反応と同様な方法で行うことができる。具体的には、酸塩化物の状態を経由して行う方法(例えば特公昭55-41422号公報)、有機脱水縮合剤を用いる方法(例えば特開昭61-72022号公報、特開昭61-127731号公報、特開昭62-72724号公報、特開昭62-74931号公報など)等が挙げられる。また、本発明のポジ型感光性耐熱材料には、骨格中のフェノール性水酸基を酸で脱離可能な保護基で保護したものも含まれるが、このものは上記方法により得られたポリマーに保護剤を作用させるか、あらかじめ保護されたモノマーを用い、それをポリマー化する等の方法により得られる。このようにポリマー中のフェノール性水酸基を保護することにより、現像時の未露光部の膜減り低減と露光部の酸性雰囲気下での保護基脱離によるアルカリ現像性向上の効果が得られ、更に良好なリソグラフィ特性が得られる。

【0021】本発明で開示されるこれらのポリマーは、溶剤に溶解しワニス状にして使用される。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノ

(5)

特開平10-186664

ン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等を単独でも混合して用いてもよい。また、塗布性を改良する目的で上記の溶剤にプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等の溶剤を混合して用いることもできる。

【0022】本発明のポジ型感光性耐熱材料には、必要に応じて活性光線の照射によって酸性を呈する化合物（光酸発生剤）を添加することができる。この光酸発生剤は、ポリマー中に導入された光酸発生基と共に、紫外線の如き活性光線の照射によって酸を発生するため露光部のアルカリ現像性を向上させることができる。このような化合物としては、具体的にはジアルキルスルホニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、アリルジアゾニウム塩、芳香族テトラカルボン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル、芳香族スルファミド、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどが用いられる。このような化合物は必要に応じて二種類以上併用したり、他の増感剤と組み合わせて使用することができ、前記ポリマー100重量部に対して50重量部以下、好ましくは20重量部以下で配合される。この光酸発生剤は、その配合量の増加に伴ない感度は上昇するが、多い場合には高温キュア後の膜物性や溶液保存性、画像性に悪影響を与える場合がある。

【0023】また、基材との接着性を高める為にシランカップリング剤などの添加剤を添加する、もしくはあらかじめ基材上に処理することも可能である。次に、本発明のポジ型感光性耐熱材料を用いて画像を形成する方法の一例を示す。

【0024】まず、本発明の一般式(1)または(2)で示したポリマーを、前記有機溶剤に溶解して感光液を調製する。次いで、この感光液を基材上に乾燥後の膜厚が1~50 μm 、好ましくは5~30 μm となるように塗布する。塗布した塗膜を乾燥した後に通常のフォトマスクを通して露光を行ない、必要に応じて露光後加熱(80~150 $^{\circ}\text{C}$)を行ったのち、照射部を除去すべく浸漬法やスプレー法などを用いて現像処理を行う。このときに用いる現像液としては、露光膜を適当な時間内で完全に溶解除去できるものが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ性水溶液、またはプロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミ

ン、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)、コリンなどの有機アルカリ性水溶液などを単独もしくは二種以上混合して用いる。また、このアルカリ性水溶液には必要に応じてアルコール類などの有機溶剤や、各種界面活性剤を含有させることもできる。現像したのちリンス液で洗浄することにより耐熱性材料前駆体のポジ型画像が得られる。以上のようにして得られた画像は、高温加熱処理(約200~400 $^{\circ}\text{C}$)することによって、耐熱性、耐薬品性、機械的物性に優れた耐熱性材料に変換することができ、良好なレリーフパターンを有する硬化物となる。

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0025】

【実施例1】ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)68.9重量部(0.21モル)、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルアルコール(DMONB)89.5重量部(0.42モル)を γ -ブチロラクトン750重量部に溶解し、ピリジン33.3重量部(0.42モル)を加えた後、15時間室温で攪拌しエステル化を行った。その後水冷下、DCC(ジシクロヘキシルカルボジイミド)86.7重量部(0.42モル)および2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)69.6重量部(0.19モル)を加え、室温に戻し2時間攪拌し反応させた。その後エタノールを加え、更に1時間攪拌して不溶分をろ過して除いた後、この反応液を蒸留水10リットルに滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってポリマー1を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は、GPC(ゲル、パーミエーション、クロマトグラフィー)による測定の結果、ポリスチレン換算で28000であった。またFT-IRにより赤外吸収測定を行ったところ、1525 cm^{-1} 、1345 cm^{-1} にニトロ基、1725 cm^{-1} にエステル結合の吸収が認められ、オルトニトロベンジルエステル基の存在が確認された。

【0026】このポリマー25重量部をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50重量部に溶解させた後、0.2 μm のテフロンフィルターで濾過し、感光性ワニスを得た。該ワニスをシリコンウェハー上にスピンコートして、乾燥後膜厚5 μm の塗膜を得た。この塗膜を、パターンが描かれたマスクを通して超高压水銀灯を用いて紫外光線を露光量を変化させて照射した。次に3%のTMAH水溶液によって60秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、水でリンスした。その結果、露光量600 mJ/cm^2 の照射で良好なパターンを得ることができた。なおこの時の現像後の膜厚は4.5 μm であり、残膜率は90%と高い値を示した。またこのワニスを室温で30日放置した後、粘度変化を調べたところ粘度の低下はなく、また感光特性においても変化は見

(6)

特開平10-186664

られず極めて安定した特性を示した。これとは別に上記ワニスを用い、アルミ板上に最終的に400℃キュア後の膜厚が10 μ mになるように皮膜を得た。この後アルミ板をエッチングで除去し、得られたフィルムをJISK 6760の試験方法により測定したところ、引張強度13Kg/mm²、伸度40%と非常に優れた機械特性を示した。

【0027】

【実施例2】トリメリット酸無水物(TAA)38.4重量部(0.2モル)およびDMONB42.6重量部(0.2モル)を γ -ブチロラクトン750重量部に溶解し、ピリジン119重量部(1.5モル)を加えた後、12時間室温で攪拌しエステル化を行った。その後塩化チオニル47.6重量部(0.4モル)を加えたのち、6FAP66.0重量部(0.18モル)と室温下2時間反応させた。次に、この反応液に α -ブチルジメチルクロロシラン(TBDMSC)19.6重量部(0.13モル)を氷冷下に加え、そのまま3時間反応させた。反応液を蒸留水10リットル中に滴下し、沈殿物を別後数回水洗した後にこれを集め、減圧乾燥することによりポリマー2を得た。このポリマーについて、実施例1と同様にしてGPCおよびFT-IRによる測定を行ったところ、重量平均分子量が32000であり、ニトロ基(1525cm⁻¹、1345cm⁻¹)、エステル基(1725cm⁻¹)およびシリル基(1100cm⁻¹)の吸収がそれぞれ認められ、オルトニトロベンジルエステル基およびシリル基の存在が確認された。

【0028】このポリマー20重量部をNMP50重量部に溶解させた後、0.2 μ mのテフロンフィルターで濾過し、感光性ワニスを得た。該ワニスを実施例1と同様にして、シリコンウェハー上にスピンコートして、乾燥後膜厚7 μ mの塗膜を得、これを超高圧水銀灯を用いてマスクを通し露光した。続いて80℃で10分間加熱を行った後、3%TMAH水溶液によって70秒浸漬することによって露光部を溶解除去し、水でリンスした。その結果、露光量400mJ/cm²の照射で良好なパターンが得られた。なおこの時の現像後の膜厚は6.7 μ mであり、残膜率は95%と高い値を示した。また、このワニスの室温2週間放置後の粘度変化を調べたところ粘度の低下は見られず、また感光特性においても変化はみられなかった。また実施例1と同様にして、アルミ板上に400℃キュア後の膜厚が最終的に10 μ mになるように皮膜を作り、その後アルミ板をエッチングで除去しフィルムを得、このものの機械特性を測定した。その結果、引張強度15Kg/mm²、伸度30%と非常に優れた機械特性を示した。

【0029】

【実施例3】実施例1においてBTDAの代わりに5,5'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビス-1,3-イソベンゾフラ

ンジオン(6FDA)93.2重量部(0.21モル)、アルコール成分としてDMONB35.8重量部(0.168モル)と3-ヒドロキシベンジルアルコール31.3重量部(0.252モル)、6FAPの代わりに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DDE)38重量部(0.19モル)を用いる以外は、全く同様にしてポリマー3を合成した。得られたポリマーのMwは34000であり、またFT-IRによりオルトニトロベンジルエステル基の存在が確認された。このポリマー30重量部と1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン1モルに1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロリド2.5モルを反応させて得られる化合物(NQD)10重量部をNMP50重量部に溶解させた後、0.2 μ mのテフロンフィルターで濾過し、感光性ワニスを得た。

【0030】該ワニスをシリコンウェハー上に乾燥後膜厚6 μ mになるようにスピン塗布し、これをマスクを通して超高圧水銀灯で露光した。次に3%TMAH水溶液によって60秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、水でリンスした。その結果、露光量500mJ/cm²の照射で良好なパターンを得ることができた。なおこの時の現像後の膜厚は5.4 μ mであり、残膜率は90%と高い値を示した。また、このワニスを室温2週間放置しても粘度変化は殆ど無く、感光特性においても変化は認められなかった。また、400℃キュア後の膜厚が10 μ mのフィルムを作成し、機械特性の測定を行ったところ、引張強度12Kg/mm²、伸度35%と非常に優れた機械特性を示した。

【0031】

【実施例4】実施例2において、TAAの代わりに6FDA93.2重量部(0.21モル)、アルコール成分としてDMONB35.8重量部(0.168モル)および3-ヒドロキシベンジルアルコール31.3重量部(0.252モル)、6FAPの代わりに3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル41.1重量部(0.19モル)を使用する以外は、全く同様にしてポリマー4を合成した。このポリマーについてGPCによる測定を行ったところ、Mwが30000であった。またFT-IRから、オルトニトロベンジルエステル基およびシリル基の存在が確認された。このポリマー20重量部をNMP50重量部に溶解させた後、0.2 μ mのテフロンフィルターで濾過し、感光性ワニスを得た。

【0032】該ワニスを実施例2と同様にして、シリコンウェハー上にスピンコートして、乾燥後膜厚6 μ mの塗膜を得、これを超高圧水銀灯を用いてマスクを通し露光した。続いて80℃で10分間加熱を行った後、3%TMAH水溶液によって70秒浸漬することによって露光部を溶解除去し、水でリンスした。その結果、露光量350mJ/cm²の照射で良好なパターンが得られ

(7)

特開平10-186664

た。なおこの時の現像後の膜厚は5.7 μ mであり、残膜率は95%と高い値を示した。また、このワニスの室温2週間放置後の粘度変化を調べたところ粘度の低下は見られず、また感光特性においても変化はみられなかった。また、400℃キュア後の膜厚が10 μ mのフィルムを作成し、機械特性の測定を行ったところ、引張強度14Kg/mm²、伸度32%と非常に優れた機械特性を示した。

【0033】

【比較例1】実施例3において、アルコール成分としてDMONB89.5重量部(0.42モル)のみを用いる以外は全く同様にして、ポリマー側鎖にフェノール性水酸基を含まないポリマー5を合成した。このポリマーのMw36000であり、またFT-IRによりオルトニトロベンジルエステル基の存在が確認された。このポリマー30重量部と前記NQD10重量部をNMP50重量部に溶解させた後、0.2 μ mのテフロンフィルターで濾過し、感光性ワニスを得た。該ワニスをシリコンウェハー上に乾燥後膜厚6 μ mになるようにスピン塗布し、これをマスクを通して超高压水銀灯で実施例3と同様の露光量500mJ/cm²で照射を行い、3%TMAH水溶液で現像を行った。この時、露光部が完全に溶解除去されるまで300秒を要し、現像後の膜厚は4.2 μ m(残膜率70%)と未露光部での膜減りが見られた。得られたパターンも未露光部からのしみ出しが観察され、きれいなパターンは得られなかった。

【0034】

【比較例2】実施例3において、アルコール成分として3-ヒドロキシベンジルアルコール52.2重量部(0.42モル)のみを用いる以外は全く同様にして、

ポリマー側鎖にフェノール性水酸基のみを含むポリマー6を合成した。このポリマーのMwは34000であった。このポリマー30重量部と前記NQD30重量部をNMP50重量部に溶解させた後、0.2 μ mのテフロンフィルターで濾過し、感光性ワニスを得た。

【0035】該ワニスをシリコンウェハー上に乾燥後膜厚6 μ mになるようにスピン塗布し、これをマスクを通して超高压水銀灯で実施例3と同様の露光量500mJ/cm²で照射を行い、3%TMAH水溶液で現像を行った。この時、露光部が完全に溶解除去されるまで300秒を要し、現像後の膜厚は4.5 μ m(残膜率75%)と未露光部での膜減りが見られた。

【0036】

【比較例3】6FDA46.6重量部とDDE19重量部をNMP262重量部中で反応させて得られた、ポリマー5と同一骨格を有するポリアミック酸(樹脂濃度=20%)100重量部を、ポリマー5:30重量部、NQD:30重量部、NMP:50重量部に加え、比較例2と同様に膜厚6 μ mでのリソグラフィー評価を行った。同様にして露光量500mJ/cm²で照射を行い、3%TMAH水溶液で現像を行ったところ60秒で露光部が完全に溶解除去され、現像後の膜厚は5.5 μ m(残膜率92%)と実施例3とほぼ同等の性能を示した。

【0037】このワニスを室温2週間放置して粘度変化を調べたところ、粘度が初期値に対し約1/2に低下しており、保存安定性が不良であった。また、400℃キュア後の膜厚が10 μ mのフィルムを作成し、機械特性の測定を行ったところ、引張強度7Kg/mm²、伸度6%と脆い膜質であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01L 21/312

識別記号

FI
H01L 21/312 B